

**(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

Off nl gungsschrift
DE 41 09 262 A 1

**(51) Int. Cl.⁵:
C 07 C 69/618**

C 07 C 69/753
C 07 C 69/773
C 07 C 69/92
C 07 C 245/12
C 07 C 69/732
C 07 C 69/76
C 07 C 69/90
C 07 C 245/08
C 07 C 69/66
C 08 G 79/00
C 08 G 77/20

DE 41 09 262 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 09 262.7
(22) Anmeldetag: 21. 3. 91
(43) Offenlegungstag: 2. 10. 91

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①

30.03.90 DE 40 10 189.4

⑦ Anmelder:

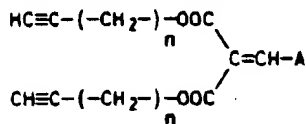
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:

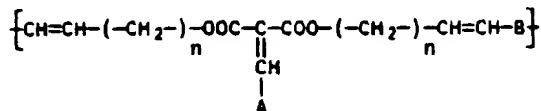
**Bach, Volker, Dr., 6730 Neustadt, DE;
Siemensmeyer, Karl, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Ringsdorf, Helmut, Prof. Dr., 6500 Mainz, DE;
Cabrera, Ivan, Dr., 6080 Groß-Gerau, DE; Diale,
Siegmar, Dr.; Pelzl, Gerhard, Dr., O-4090 Halle, DE**

⑤4 Dialkinmalonatderivate und ihre Verwendung

(57) Die Dialkinmalonatderivate I,



worin die Variable A die in den Ansprüchen und in der Beschreibung näher erläuterte Bedeutung hat, dienen vor allem der Herstellung der Polymeren II,



worin die Variable B die in den Ansprüchen und in der Beschreibung näher erläuterte Bedeutung hat. Sowohl die Dialkinmalonate I als auch die Polymeren II können als solche bereits photochrome, flüssigkristalline und/oder nichtlinear optische Eigenschaften haben oder sie können der Herstellung von Materialien und Vorrichtungen dienen, welche solche Eigenschaften aufweisen. Außerdem können sie in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Reprographie und der Anzeige von Informationen verwendet werden.

DE 41 09 262 A 1

gen eignen sich nicht für die Herstellung von flüssigkristallinen Polymeren.

Niedermolekulare photochrome Verbindungen mit einem ausgeprägten photochromen Verhalten sind aus der US-A 42 20 708, der DE-A 25 32 224, der DE-A 26 47 850, dem Artikel von Akira Kaneko et al., "Photochemical Fatigue Resistances and Thermal Stabilities of Heterocyclic Fulgides in PMMA Film", in Bulletin of the Chemical Society of Japan, Band 61, Seiten 3569 bis 3573, 1988, und dem Artikel von Veerle Deblauwe et al., "Quantum yields of the photochromic reactions of heterocyclic fulgides and fulgimides", in Makromolekulare Chemie, Band 189, Seiten 2503 bis 2512, 1988, bekannt.

Die Verwendung dieser niedermolekularen photochromen Verbindungen in Vorrichtungen für die Speicherung von Informationen, für die holographische Aufzeichnung, für die Anfertigung von Telekopien oder für die Anzeige von Informationen geht gleichfalls aus der US-A 42 20 708, DE-A 25 32 224 und DE-A 26 47 850 hervor.

Des weiteren ist aus der JP-A 01/26 846 eine N-Stearyl-substituierte photochrome Verbindung bekannt, welche sich für die Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen eignet.

Darüber hinaus geht aus der EP-A 00 70 631 die Stabilisierung von photochromen Verbindungen durch ihre Einlagerung in Tonmineralien wie Bentonit oder Montmorillonit hervor. Diese stabilisierten Zusammensetzungen können als Papierbeschichtungsmittel oder als Füllmittel für Kunststoffe verwendet werden.

Ferner ist aus dem Artikel von Yukaei Hattori et al., "Photochromism in anisotropic matrices", in dem Tagungsband des International Symposium on Chemistry of Functional Dyestuffs, Osaka, Japan, Juni 1988, P-84, Vorrichtungen wie ein lichtempfindliches Aufzeichnungselement oder eine laseroptische Datenplatte bekannt, worin Fulgide in anisotropen Matrices wie nematisch flüssigkristalline Phasen, gestreckte Polyvinylalkoholfilme oder gestreckte Polyethylenfilme vorliegen. Mit Hilfe dieser lichtempfindlichen Aufzeichnungselemente oder laseroptischen Datenplatten soll verhindert werden, daß die eingeschriebene Information beim Lesen wieder gelöscht wird, was häufig bei Aufzeichnungselementen und laseroptischen Datenplatten auf der Basis photochromer Substanzen der Fall ist.

Die bislang bekannten niedermolekularen photochromen Verbindungen weisen bei ihrer Verwendung in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Reprographie, der nichtlinearen Optik und der Anzeige von Informationen Nachteile auf. So erfüllen die Vorrichtungen für die Holographie, die laseroptischen Datenplatten, die lichtempfindlichen Aufzeichnungselemente für die Reprographie, die Vorrichtungen für die nichtlineare Optik und die Elemente zur Anzeige von Informationen bei weitem nicht alle Ansprüche und Erwartungen, welche heutzutage an solche Vorrichtungen in der Praxis gestellt werden. Häufig lassen sich die bislang bekannten niedermolekularen photochromen Verbindungen nur sehr schlecht in dünnen Schichten orientieren. Sofern sie sich orientieren lassen, sind die betreffenden Schichten häufig instabil, was letztlich zu einem Verlust der in diese Schichten eingeschriebenen Informationen führt. Häufig zeigen diese Schichten auch ein rasches "Ermüden" der Photochromie, was seine Ursache in dem vermehrten Auftreten von Nebenreaktionen bei der wiederholten Umwandlung der photochromen Verbindungen hat. Darüber hinaus sind Schichten aus den bekannten niedermolekularen photochromen Verbindungen nicht mechanisch stabil, und die in diese Schichten eingeschriebenen Informationen können u. U. auch durch Diffusionsvorgänge wieder zerstört werden.

Es ist ferner in hohem Maße wünschenswert, neue photochrome Materialien zu finden, welche nicht nur thermisch und photochemisch, sondern auch mechanisch stabil sind und in welchen Diffusionsvorgänge keine Rolle mehr spielen.

Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen und hieraus hergestellte Polymerisate mit mindestens einer mesogenen Seitengruppe, welche eine nematisch oder smektisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag, sowie die Verwendung dieser Polymerisate in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung und der Anzeige von Informationen sind beispielsweise aus den Patentschriften EP-A 01 88 785, DE-A 27 22 589, EP-A 02 31 858 (DE-A 36 03 267), DE-A 36 23 395 (GB-A 21 93 338) oder der EP-A 02 31 857 (DE-A 36 03 268) bekannt. Wie aus der Patentschrift EP-A 01 71 045 (DE-A 34 29 438) hervorgeht, können diese Polymerisate auch noch pleiochroitische Seitengruppen enthalten.

Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen und hieraus hergestellte Polymerisate mit mindestens einer mesogenen Seitengruppe, welche eine cholesterisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag, sowie die Verwendung der Polymerisate in der laseroptischen Datenaufzeichnung sind aus der EP-A 00 07 574 oder der DE-A 36 04 757 bekannt.

Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen und hieraus hergestellte Polymerisate mit mindestens einer mesogenen Seitengruppe, welche eine ferroelektrische smektisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag, sowie die Verwendung der Polymerisate in der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Holographie und der Anzeige von Informationen sind aus den Patentschriften DE-A 38 23 153, DE-A 38 23 154, EP-A 01 84 482, EP-A 02 28 703, EP-A 02 58 898, EP-A 02 71 900 oder EP-A 02 74 128 bekannt.

Niedermolekulare Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften und hieraus hergestellte Polymerisate mit mindestens einer Seitengruppe, welche nicht-zentrosymmetrisch ist und ein leicht polarisierbares konjugiertes π -Elektronensystem sowie mindestens eine endständige Elektronenakzeptorgruppe aufweist, sowie deren Verwendung in der nichtlinearen Optik gehen aus den Patentschriften US-A 47 55 574, WO-A 88/04 305, EP-A 02 71 730, EP-A 02 35 506, US-A 46 94 066 oder US-A 47 57 130 hervor.

Polymerisate mit mindestens einem geradkettigen C_{10} - bis C_{20} -Alkylrest als Seitengruppe sind aus der EP-A 02 32 113 bekannt. Diese Polymerisate können für die laseroptische Datenaufzeichnung verwendet werden.

Aus dem Artikel von Michael M. Carpenter et al., "The characterization of Langmuir-Blodgett films of a non-linear optical, side-chain liquid crystalline polymer", in Thin Solid Films, Band 161 (1988), Seiten 315 bis 324, sind Polymerisate bekannt, welche sowohl

- i) mindestens eine mesogene Gruppe, welche eine ferroelektrische smektisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag, als auch

ii) mindestens eine nicht-zentrosymmetrische, ein leicht polarisierbares konjugiertes π -Elektronensystem sowie mindestens eine endständige Elektronenakzeptorgruppe enthaltende Gruppe

als Seitengruppen aufweisen. Diese Polymerisate werden zur Herstellung von Langmuir-Blodgett-Schichten verwendet.

Die Herstellung von Polymerisaten der vorstehend genannten Art durch (Co)Polymerisation von ethylenisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Monomeren wird beispielsweise in den Patentschriften DE-A 38 23 153, DE-A 38 23 154, EP-A 01 84 482, EP-A 02 28 703, EP-A 02 71 900, DE-A 36 04 757, EP-A 01 88 785, EP-A 02 31 858, DE-A 36 23 395 (GB-A 21 93 338), EP-A 02 31 857 (DE-A 36 03 268), EP-A 01 71 045 (DE-A 34 29 438), US-A 47 55 574, WO-A 88/04 305 und EP-A 02 71 730 sowie dem vorstehend aufgeführten Artikel von Michael M. Carpenter in Thin Solid Films, Band 161 (1988), Seiten 315 bis 324, beschrieben.

Die Herstellung von Polymeren der vorstehend genannten Art durch Polykondensation wird beispielsweise in den Patentanschriften EP-A 02 58 898 und EP-A 02 74 128 beschrieben.

Darüber hinaus sind aus den Patentschriften DE-A 33 34 056, DE-A 01 41 512, US-A 47 62 912, US-A 43 58 391, US-A 43 88 453 und US-A 44 10 570 Polymere bekannt, welche durch Addition eines ethylenisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren an Organopolysiloxane mit mindestens einer SiH-Gruppe herstellbar sind. Auch diese bekannten Polymere können für die laseroptische Datenaufzeichnung, in der Holographie oder in der nichtlinearen Optik angewandt werden.

Bekanntermaßen haben diese Polymerisate und Polymere gegenüber den ihren Seitengruppen entsprechenden niedermolekularen Verbindungen Vorteile. Diese liegen insbesondere darin, daß die anwendungstechnischen Eigenschaften von Vorrichtungen für die Holographie, laseroptischen Datenplatten, lichtempfindlichen Aufzeichnungselementen für die Reprographie, Vorrichtungen für die nichtlineare Optik und Elementen zur Anzeige von Informationen auf der Basis dieser bekannten Polymerisate und Polymeren nicht mehr durch Diffusions- und/oder Kristallisationsvorgänge verschlechtert werden. Darüber hinaus sind dünne Schichten aus diesen bekannten Polymerisaten und Polymeren im allgemeinen mechanisch stabiler als Schichten aus den niedermolekularen Verbindungen, welche den Seitengruppen der bekannten Polymerisate und Polymeren entsprechen.

Indes weisen die bekannten Polymerisate und Polymeren den schwerwiegenden Nachteil auf, daß sie im Vergleich zu den niedermolekularen Verbindungen, die ihren Seitengruppen entsprechen, sehr hochviskos sind. Dies macht sich insbesondere an den zum Teil drastisch verlängerten Ansprechzeiten der Polymeren und Polymerisate bei ihrer Anwendung in der Holographie, in der laseroptischen Datenaufzeichnung und zur Anzeige von Informationen bemerkbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue niedermolekulare Verbindungen bereitzustellen, welche in einfacher Weise erhältlich sind und welche für sich alleine keine flüssigkristalline Phase zu bilden vermögen und/oder nichtlinear optische Eigenschaften und/oder photochrome Eigenschaften haben oder welche mindestens eine calamitisch flüssigkristalline und/oder mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermögen und darüber hinaus auch noch nichtlinear optische und/oder photochrome Eigenschaften haben. Darüber hinaus sollen sich die neuen niedermolekularen Verbindungen für die Herstellung von neuen Polymeren eignen, welche das vorstehend aufgelistete Eigenschaftsprofil haben und die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen. Diese neuen Stoffe, d. h. die neuen niedermolekularen Verbindungen und die neuen Polymeren, sollen sich außerdem mit Vorteil in der Holographie, in der laseroptischen Datenaufzeichnung, in der Reprographie, in der nichtlinearen Optik und für die Anzeige von Informationen verwenden lassen.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe durch die eingangs definierten neuen Dialkinmalonatderivate der allgemeinen Formel I gelöst werden. Hierbei war es im Hinblick auf dem Stand der Technik überraschend und konnte deshalb vom Fachmann nicht vorgesehen werden, daß diese neuen niedermolekularen Verbindungen ein so außerordentlich variables Eigenschaftsprofil und eine so breite Anwendbarkeit aufweisen würden. Völlig überraschend war es, daß sich ausgerechnet diese neuen niedermolekularen Verbindungen besonders gut für die Herstellung der eingangs definierten neuen Polymeren der allgemeinen Formel II eignen würden, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen.

Demnach handelt es sich bei dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung um die eingangs definierten Dialkinmalonatderivate der allgemeinen Formel I, welche im folgenden der Kürze halber als "erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivate I" bezeichnet werden.

Dementsprechend werden die neuen Polymeren der allgemeinen Formel II im folgenden als "erfindungsgemäße Polymere II" bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I werden durch die allgemeine Formel I beschrieben.

In der allgemeinen Formel I bezeichnet der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 6. Zwar kann der Index n auch noch eine größere Zahl, wie 7, 8, 9 oder 10, bezeichnen, indes hat es sich erfindungsgemäß als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Index n nicht größer als 6 ist. Innerhalb dieses vorteilhaften Bereichs kann der Index n beliebig gewählt werden. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, wenn der Index n die Zahlen 1, 2 und 4 bezeichnet, wobei es von ganz besonderem Vorteil ist, wenn der Index n gleich 1 ist.

In der allgemeinen Formel I bezeichnet die Variable A einen organischen Rest, welcher mindestens einen aromatischen Kern enthält. Dieser organische Rest A hat für sich alleine, d. h. entweder als Rest A in einer beliebigen chemischen Umgebung oder als die Verbindung A', von der er sich ableitet, das folgende Eigenschaftsprofil:

A1) Der organische Rest A vermag keine flüssigkristalline Phase zu bilden und weist auch keine nichtlinear optischen oder photochromen Eigenschaften auf.

A1) + A2) Der organische Rest A vermag zwar keine flüssigkristalline Phase zu bilden, hat aber nichtlinear

optische Eigenschaften.

A1)+A3) Der organische Rest A vermag zwar keine flüssigkristalline Phase zu bilden, hat aber photochrome Eigenschaften.

A1)+A2)+A3) Der organische Rest A vermag keine flüssigkristalline Phase zu bilden, dafür hat er aber sowohl nichtlinear optische als auch photochrome Eigenschaften.

A4) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase zu bilden, wobei unter einer calamitisch flüssigkristallinen Phase nematisch, smektisch, cholesterisch oder ferroelektrische smektisch flüssigkristalline Phasen zu verstehen sind.

A5) Der organische Rest A vermag mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden, welche beispielsweise

(i) eine Positions- und eine Fernordnung von Kolumnen, deren Moleküle in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen übereinandergestapelt sind (z. B. "discotic hexagonal ordered", D_{ho});

(ii) ausschließlich eine Orientierungsfernordnung von Kolumnen, deren Moleküle in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen übereinandergestapelt sind (z. B. "nematic columnar", N_C); oder

(iii) ausschließlich eine Orientierungsfernordnung von einzelnen scheibchenförmigen Verbindungen oder Resten sogenannten "Discoiden" ("diskotisch nematisch", N_D);

aufweisen.

A4)+A2) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus auch noch nichtlinear optische Eigenschaften.

A4)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus noch photochrome Eigenschaften.

A4)+A2)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus noch nichtlinear optische und photochrome Eigenschaften.

A4)+A5) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline und mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden.

A4)+A5)+A2) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline und mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus auch noch nichtlinear optische Eigenschaften.

A4)+A5)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase und mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus auch noch photochrome Eigenschaften.

A4)+A5)+A2)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine calamitisch flüssigkristalline Phase und mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus sowohl nichtlinear optische als auch photochrome Eigenschaften.

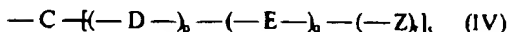
A5)+A2) Der organische Rest A vermag mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus auch noch nichtlinear optische Eigenschaften.

A5)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus auch noch photochrome Eigenschaften.

A5)+A2)+A3) Der organische Rest A vermag mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden und hat darüber hinaus sowohl nichtlinear optische als auch photochrome Eigenschaften.

Demgemäß sind als organische Reste A der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I sämtliche organischen Reste geeignet, welche eines der vorstehend aufgeführten Eigenschaftprofile haben. Beispiele erfindungsgemäß geeigneter organischer Reste A dieser Art sind aus dem eingangs genannten Stand der Technik bekannt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn als organische Reste A Reste der allgemeinen Formel IV verwendet werden



In der allgemeinen Formel IV stehen die Indices p und q unabhängig voneinander für 0 oder 1, d. h., daß beide Indices p und q entweder beide für 0 oder für 1 stehen können oder daß sie voneinander verschieden sind. Unabhängig von den Indices p und q bezeichnet der Index r eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 11 und insbesondere 3 bis 10, oder er ist gleich 0. Unabhängig von den Indices p, q und r bezeichnet der Index s eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorteilhafterweise 1 und 2 und insbesondere 1, oder er ist gleich 0.

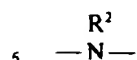
Die Wahl der Indices richtet sich in erster Linie danach, welches der vorstehend aufgeführten Eigenschaftsprofile der organische Rest A haben soll. Erfindungsgemäß geeignete Indices p, q, r und s vermag der Fachmann in einfacher Weise aus dem eingangs zitierten Stand der Technik herzuleiten.

In der allgemeinen Formel IV bezeichnet die Variable C einen Rest, welcher mindestens einen aromatischen Kern enthält. Beispiele erfindungsgemäß geeigneter Reste C sind der Phenyl-, Biphenyldiyl-, Terphenyldiyl- und der Naphthylrest. Von diesen sind der p-Phenyl-, Biphenyl-4,4'-diyl-, Terphenyl-4,4''-diyl und der Naphth-2,6-ylenrest ganz besonders vorteilhaft.

In der allgemeinen Formel IV bezeichnet die Variable D entweder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom. Indes kann sie auch ein bifunktionaler verknüpfender Rest D sein. Als bifunktionelle verknüpfende Reste D kommen alle zweiwertigen verknüpfenden funktionellen Gruppen der organischen oder der metallorganischen Chemie in Betracht, wobei diejenigen der organischen Chemie erfindungsgemäß von Vorteil sind.

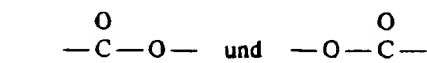
Beispiele besonders vorteilhafter bifunktionaler verknüpfender Reste D sind

– Iminogruppe



worin der Rest R^2 ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl bezeichnet,

– Methyleniminogruppe — C = N — und — N = C — ,
– Estergruppe



– Thiolestergruppe



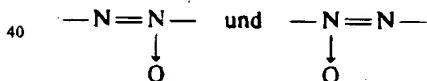
– Amidgruppe



worin R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung hat,
– Urethangruppe



worin R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung hat,
– Diazogruppe — N = N — ,
– Azoxygruppe



sowie

– Sulfonestergruppe $\text{— SO}_2\text{—O—}$ und $\text{— O—SO}_2\text{—}$.

Von diesen sind die Estergruppe, die Methyleniminogruppe, die Diazogruppe und die Azoxygruppe besonders vorteilhaft, wobei die Estergruppen ganz besonders bevorzugt verwendet wird.

In der allgemeinen Formel IV bezeichnet die Variable E einen linearen, angenähert linearen oder scheibchenförmigen organischen oder metallorganischen Rest.

Beispiele erfindungsgemäß geeigneter linearer oder angenähert linearer Reste E sind der Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyldiyl-, Naphthyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-Cycloalkyl-, Bicycloalkyl- und linear miteinander verknüpfte Cycloalkylreste. Von diesen sind der p-Phenyl-, Biphenyl-4,4'-diyl-, Terphenyl-4,4'-diyl-, Naph-2,6-yl-, Cyclohex-1,4-yl-, 4-(Cyclohex-1',4'-yl)-phen-1-yl-, Decalin-2,6-yl- und der 1,1'-Bicyclohexan-4,4'-yl ganz besonders vorteilhaft.

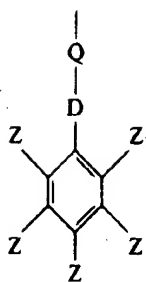
Beispiele weiterer erfindungsgemäß geeigneter Reste E sind die vorstehend genannten Reste E, welche über die vorstehend aufgeführten bifunktionellen verknüpfenden Reste D untereinander verknüpft sind.

Lineare oder angenähert lineare organische Reste E der vorstehend aufgeführten Art sind aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt.

Beispiele erfindungsgemäß geeigneter scheibchenförmiger organischer oder metallorganischer Reste sind all diejenigen, welche für sich selbst gesehen eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermögen.

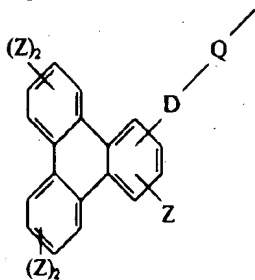
Beispiele erfindungsgemäß besonders gut geeigneter organischer oder metallorganischer Reste E der genannten Art sind die Reste E1 bis E8:

E1



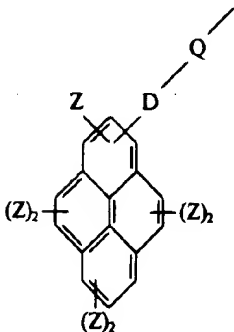
$r = 5$

E3



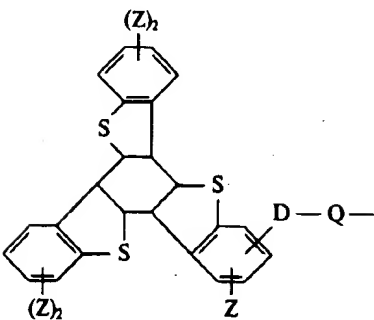
$r = 5$

E5

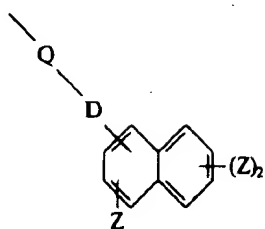


$r = 7$

E7

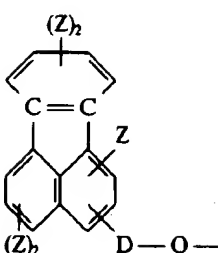


E2



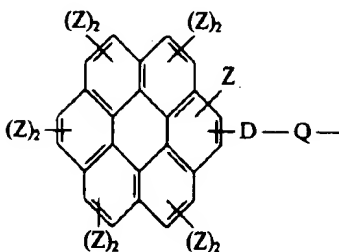
$r = 3$

E4

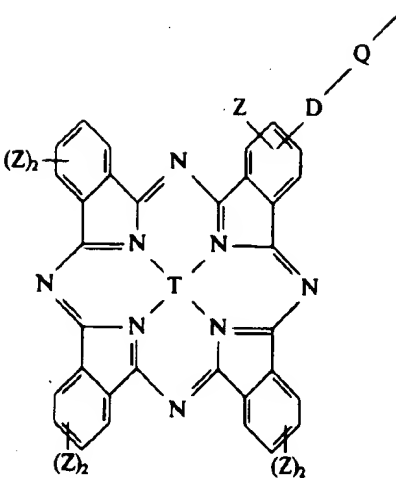


$r = 5$

E6



$r = 11$



$r = 7$

In den beispielhaft aufgeführten allgemeinen Strukturen E1 bis E8 steht die nachstehend im Detail erläuterte Variable Z für einen langkettigen Rest, wie er auf dem Gebiet der diskotisch flüssigkristallinen Verbindungen üblicherweise verwendet wird. Die Variable Q in den allgemeinen Strukturen E1 bis E8 steht für einen auf diesem Gebiet üblichen und bekannten bifunktionellen verknüpfenden Rest, bei dem es sich üblicherweise um eine Alkandylgruppe handelt. Bei der Variablen D der beispielhaft aufgeführten allgemeinen Strukturen E1 bis E8 handelt es sich um die vorstehend im Detail erläuterten Reste D. Die Variable S der allgemeinen Struktur E7 bezeichnet ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder eine Imino-, Methylene- oder Carbonylgruppe, und die Variable T der allgemeinen Struktur E8 steht für ein Übergangsmetallkation wie Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Fe^{2+} , ein Hauptgruppenmetallkation wie Al^{3+} oder Titan-, Vanadin-, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ - oder SiO^{2+} -Kation.

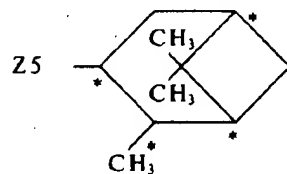
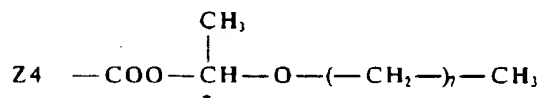
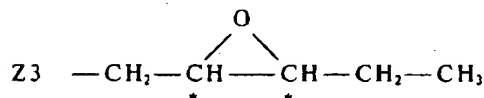
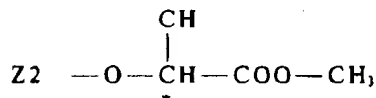
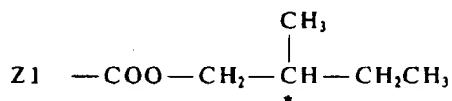
Beispiele für solche scheibchenförmigen organischen oder metallorganischen Reste E sind gleichfalls aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt.

In der allgemeinen Formel IV bezeichnet die Variable Z eine reaktive organische funktionelle Gruppe, einen langkettigen Rest, einen optisch aktiven chiralen Rest, eine Elektronenakzeptorgruppe, einen pleiochroitischen Farbstoffrest oder einen photochromen Rest.

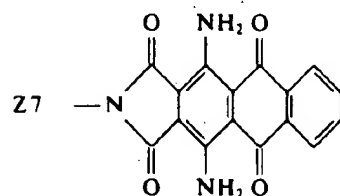
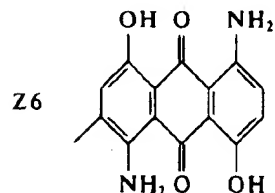
Beispiele erfindungsgemäßer geeigneter reaktiver organischer funktioneller Gruppen Z sind die Hydroxyl-, Amino-, Mercapto-, Methoxy-, Methanthio-, Diazo-, Formyl-, Carboxyl-, Halogenformyl-, Alkoxy- und Aryloxy-carbonyl-, Sulfonsäure- und die Sulfochloridgruppe. Von diesen sind die Hydroxy-, die Formyl- und die Carboxylgruppe besonders vorteilhaft.

Beispiele erfindungsgemäßer geeigneter langkettiger Reste Z sind der n-Pentan-1-oxy-, der 1,4,7-Trioxa-oct-1-yl-, der 1,4-Dioxa-3-oxo-hexan-1-yl-, der 2-(4'-n-Hexylphen-1-yl)-ethin-1-yl- und der 2-(4'-n-Octylphen-1'-yl)-ethin-1-yl-Rest.

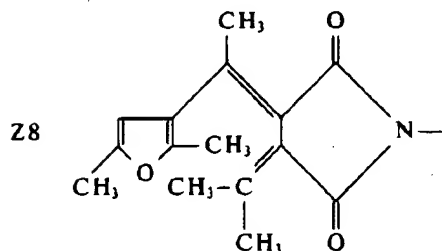
Beispiele erfindungsgemäßer geeigneter optisch aktiver chiraler Reste Z sind die nachstehenden Reste Z1 bis Z5:



Beispiele erfindungsgemäßer geeigneter pleiochroitischer Farbstoffreste Z sind die Reste Z6 und Z7:



Ein Beispiel für einen photochromen Rest Z ist der Rest Z8:



Beispiele erfindungsgemäß geeigneter Elektronenakzeptorgruppen sind die Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl-, Triazinyl-, Pyridin-4-yl- und die Fulven-6-ylgruppe.

Alle die vorstehend genannten Reste Z sind übliche und bekannt und gehen beispielsweise aus dem eingangs zitierten Stand der Technik hervor.

Die Auswahl der Variablen C, D, E und Z der allgemeinen Formel IV richtet sich ebenso wie die Auswahl der Indices p, q, r und s in der Hauptsache danach, welches Eigenschaftsprofil der organische Rest A und letztendlich das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I haben soll:

Soll z. B. das erfindungsgemäße Dialkinmalonaterivat I nematisch flüssigkristalline Eigenschaften haben, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen an sich bekannten mesogenen Rest wählen, welcher eine nematisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag.

Soll das erfindungsgemäße Dialkinmonalderivat I smektisch flüssigkristalline Eigenschaften haben, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen an sich bekannten mesogenen Rest verwenden, welcher eine smektisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag.

Soll das erfindungsgemäße Dialkylmalonatderivat I ferroelektrische smektisch flüssigkristalline Eigenschaften haben, wird am als Variable A in der allgemeinen Formel I einen mesogenen Rest wählen, welcher eine ferroelektrische smektisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag.

Soll dagegen das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I nichtlineare optische Eigenschaften haben, wird man als Variable A in der allgemeinen Formel I einen Rest wählen, welcher ein nicht zentrosymmetrisches, ein leicht polarisierbares konjugiertes π -Elektronensystem sowie mindestens eine endständige Elektronenakzeptorgruppe Z enthält, wählen.

Soll das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I dagegen diskotisch flüssigkristalline Eigenschaften haben, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen mesogenen Rest wählen, welcher eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag.

Soll das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I cholesterisch flüssigkristalline Eigenschaften haben, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen mesogenen Rest wählen, welcher eine cholesterisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag.

Soll das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I dagegen keine flüssigkristalline Phase bilden, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen Rest wählen, welcher keine mesogenen Eigenschaften hat.

Soll das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I photochrome Eigenschaften haben, wird man als Variable A der allgemeinen Formel I einen Rest wählen, welcher photochrome Eigenschaften aufweist.

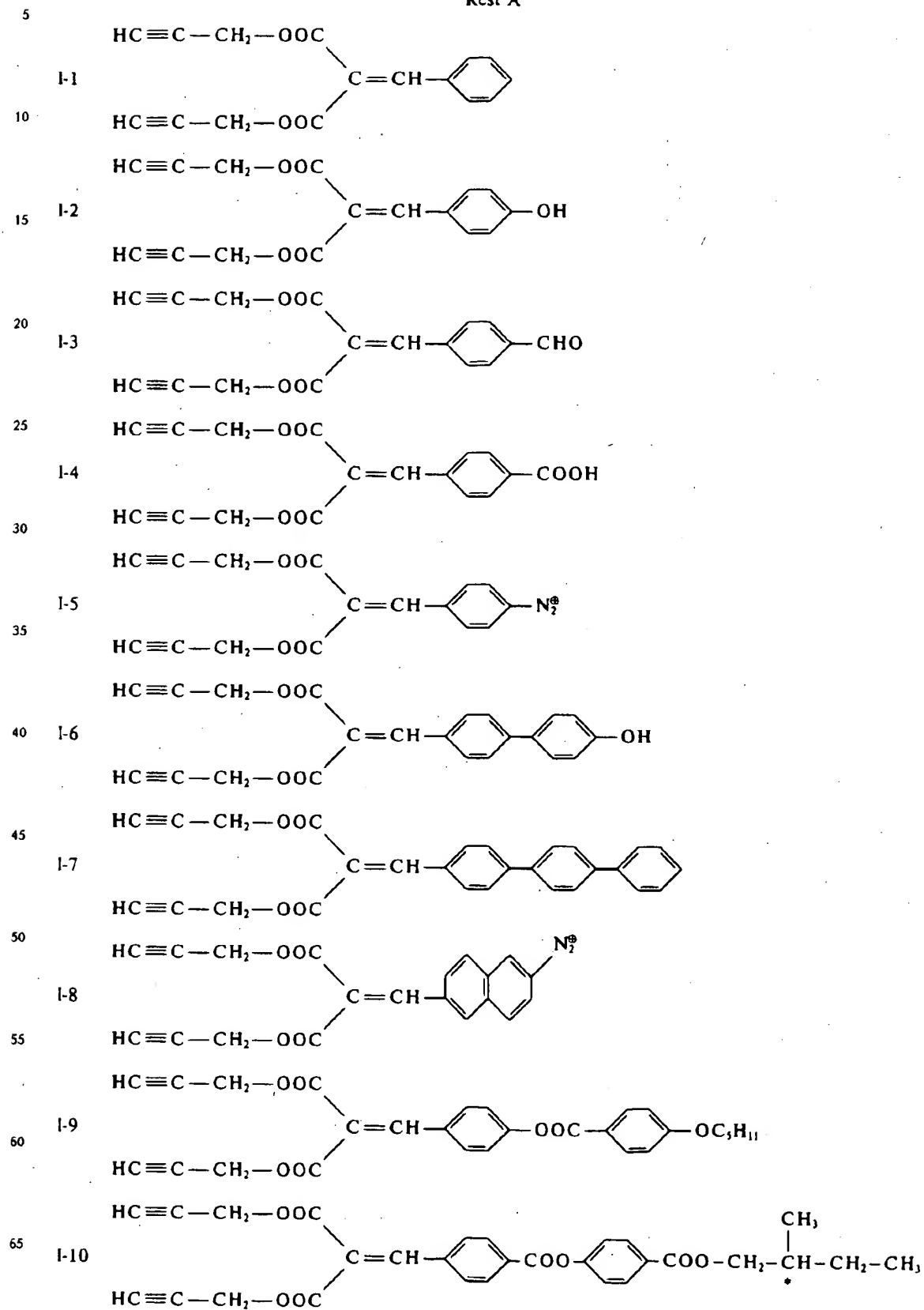
In entsprechender Weise kann der Fachmann Reste A der allgemeinen Formel I auswählen, wenn das betreffende erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat beispielsweise das vorstehend aufgelistete Eigenschaftsprofil (A4) + (A2) haben soll.

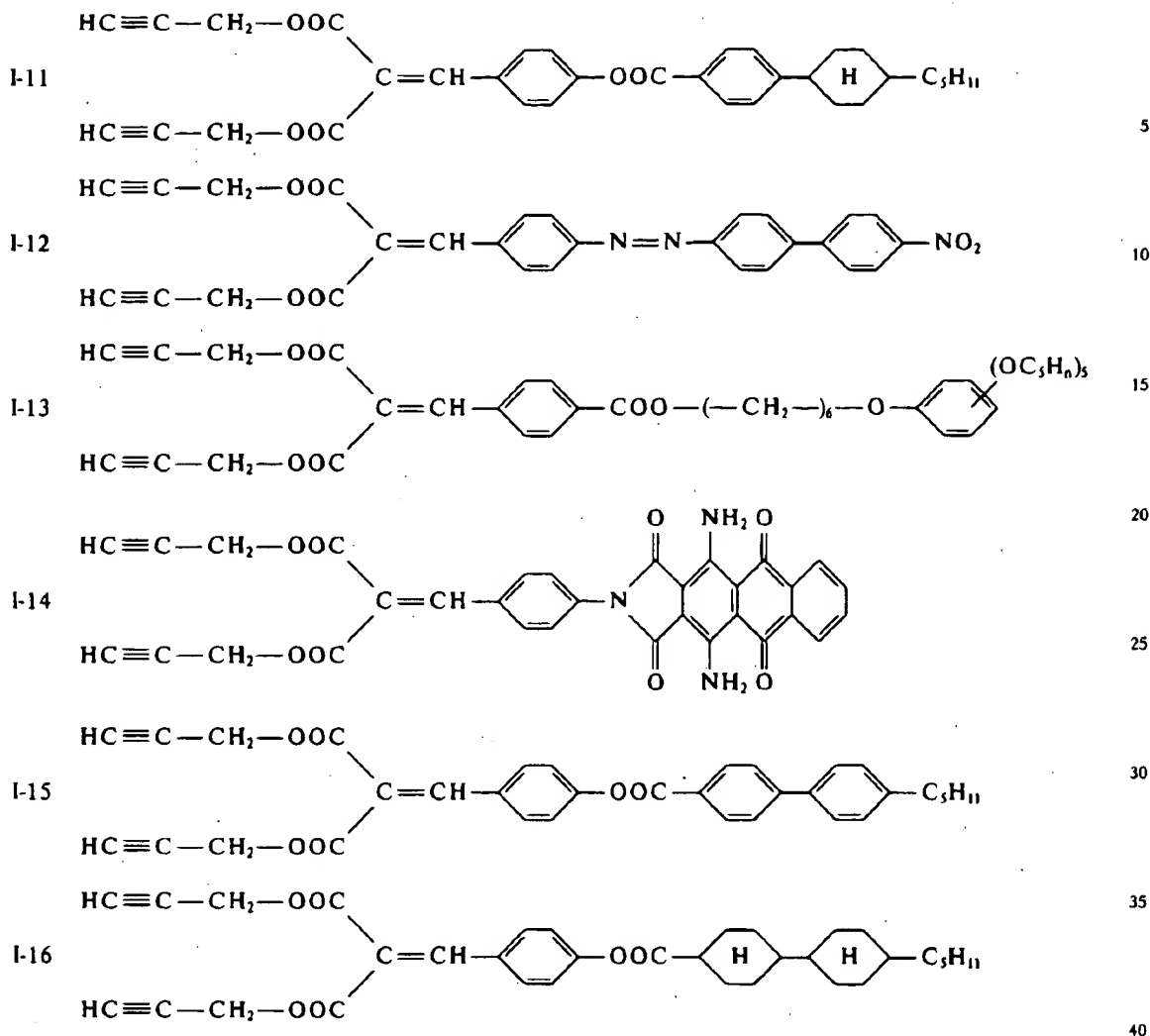
Beispiele besonders gut geeigneter Dialkinmalonatderivate I werden im nachfolgenden Schema I aufgeführt.

Schema 1

Beispiele vorteilhafter erfindungsgemäßer Dialkinmalonatderivate I

Rest A





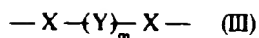
Von diesen sind die erfindungsgemäßen Dialkylmalonatderivate I-2, I-9, I-11, I-15 und I-16 besonders vorteilhaft.

Methodisch bietet die Herstellung der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I keine Besonderheiten, sondern wird mit Hilfe von Verfahren durchgeführt, wie sie in der präparativen organischen Chemie üblich und bekannt sind. Vorteilhafterweise geht das Herstellungsverfahren aus von der Synthese eines Dialkinmalonats, vorteilhafterweise des Dipropinmalonats, durch Reaktion von Malonsäuredichlorid mit dem betreffenden ungesättigten Alkohol, insbesondere Prop-2-in-1-ol. Das betreffende Dialkinmalonat kann dann unter den Bedingungen der piperidinacetatkatalysierten Knoevenagel-Kondensation mit geeigneten niedermolekularen Verbindungen, welche die Vorstufe der Reste A der allgemeinen Formel I sind, zu den erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivaten I umgesetzt werden. Geeignete niedermolekulare organische Verbindungen, welche als Vorstufen für die Reste A der allgemeinen Formel I geeignet sind, sind üblich und bekannt und zum Teil im Handel erhältlich, oder sie können vom Fachmann in üblicher und bekannter Weise hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I haben vorzügliche anwendungstechnische Eigenschaften und können deshalb auf allen Anwendungsgebieten in allen Verwendungszwecken die bislang bekannten Materialien mit nichtlinear optischen, photochromen, calamitisch flüssigkristallinen und/oder diskotisch flüssigkristallinen Eigenschaften in vollem Umfang ersetzen. So können sie in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Reprographie, der nichtlinearen Optik oder der Anzeige von Informationen verwendet werden, und die Vorrichtungen für die Holographie, die laseroptischen Datenplatten, die lichtempfindlichen Aufzeichnungselemente oder Vorrichtungen für die Reprographie, die Vorrichtungen für die nichtlineare Optik und die Elemente oder Vorrichtungen zur Anzeige von Informationen auf der Basis der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I weisen zahlreiche anwendungstechnische Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf. Vor allem aber eignen sich die erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I für die Herstellung der eingangs definierten erfindungsgemäßen Polymeren II.

In der allgemeinen Formel II haben der Index n und die Variable A die bei der allgemeinen Formel I und bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I näher erläuterte Bedeutung.

In der allgemeinen Formel II steht die Variable B für einen bifunktionellen Rest der allgemeinen Formel III.



In der allgemeinen Formel III steht der Index m für 0 oder 1.

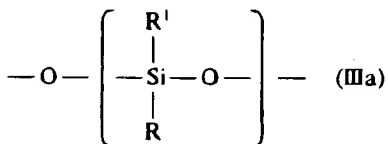
Die Variable X der allgemeinen Formel I steht für eine $-MRR^1$ -Gruppe, worin die Variable M ein Silicium-, Germanium- oder Zinnatom bezeichnet. Vorteilhafterweise steht M für ein Siliciumatom. In dieser Gruppe können die Reste R und R^1 gleich oder verschieden voneinander sein und für Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Alkylarylreste stehen. Ein Beispiel für eine ganz besonders vorteilhafte Variable X der in Rede stehenden Art ist die $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

Die Variable X der allgemeinen Formel III kann aber auch für eine $-M^1R$ -Gruppe stehen, worin M^1 ein Bor-, Aluminium- oder ein Phosphoratom bezeichnet und der Rest R die vorstehend angegebene Bedeutung hat.

Erfindungsgemäß sind die Variablen X mit $M = \text{Siliciumatom}$ besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt für den Aufbau der erfindungsgemäßen Polymeren II verwendet.

In der allgemeinen Formel III bezeichnet die Variable Y einen bifunktionellen organischen oder metallorganischen, niedermolekularen, oligomeren oder polymeren verknüpfenden Rest oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom. Außerdem kann die Variable Y der allgemeinen Formel III für den Fall, daß der Index $m = 0$ ist und die Variable M für ein Silicium-, Germanium- oder Zinnatom steht, eine Metall-Metall-Bindung sein. Darüber hinaus kann die Variable Y für den Fall, daß der Index $m = 0$ ist und die Variable M^1 für ein Bor- oder ein Aluminiumatom steht, eine Mehrzentrenbindung sein.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn es sich bei der Variablen Y um eine Silicium-Silicium-Bindung, ein Sauerstoffatom, einen niedermolekularen oligomeren oder polymeren bifunktionellen Siloxanrest der allgemeinen Formel IIIa

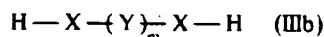


worin die Reste R und R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, oder um einen Phenylen, insbesondere einen p-Phenylenrest, handelt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren II können nach beliebigen Methoden der Polymerenchemie hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu synthetisieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der an sich bekannten Umsetzung von endständig acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Verbindungen, welche negativ polarisierte Wasserstoffatome, d. h. Hydridwasserstoffatome, enthalten. Bekanntermaßen wird diese Umsetzung vorteilhafterweise in der Gegenwart von Schwermetallkatalysatoren, insbesondere Platin(II)-Komplexen wie Dicyclopentadienylplatin(II)-chlorid durchgeführt.

Demgemäß werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren II mindestens ein erfindungsgemäßes Dialkinmalonatderivat I mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel IIIb



umgesetzt.

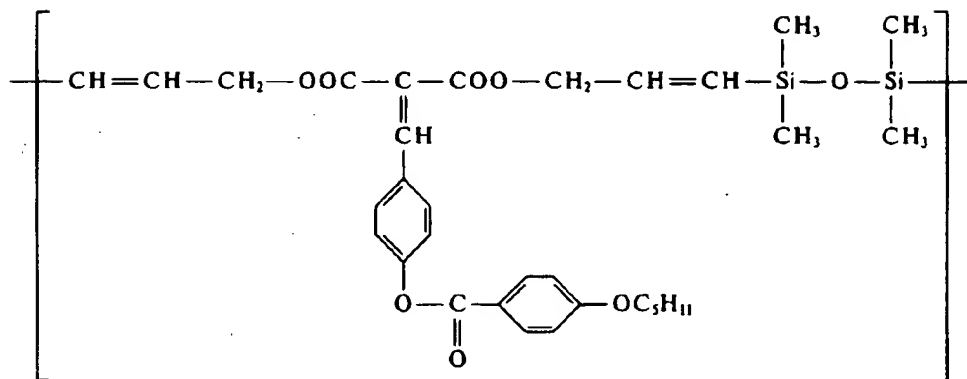
In der allgemeinen Formel IIIb haben der Index m und die Variablen X und Y die vorstehend angegebene Bedeutung.

Beispiele für besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Polymere II sind im nachfolgenden Schema 2 zusammengestellt.

Schema 2

Beispiele für vorteilhafte erfindungsgemäße Polymere II

II-1

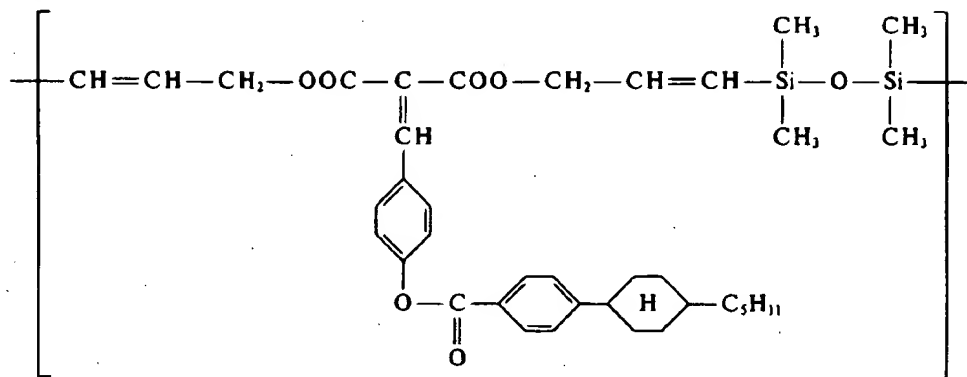


5

10

15

II-2



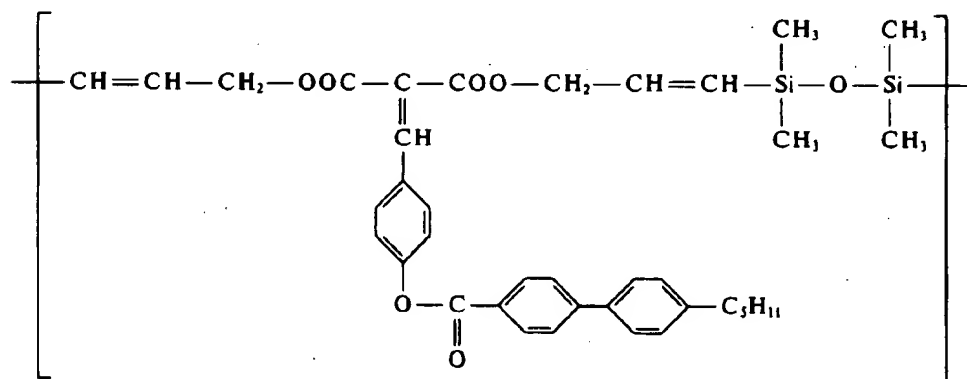
20

25

30

35

II-3

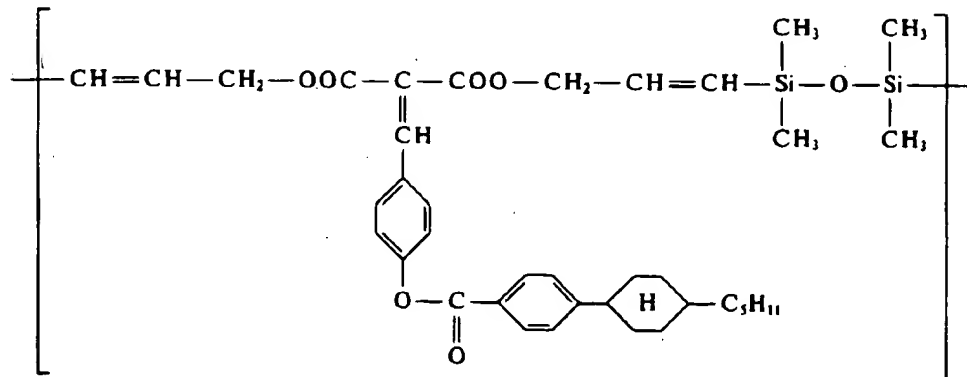


40

45

50

II-4

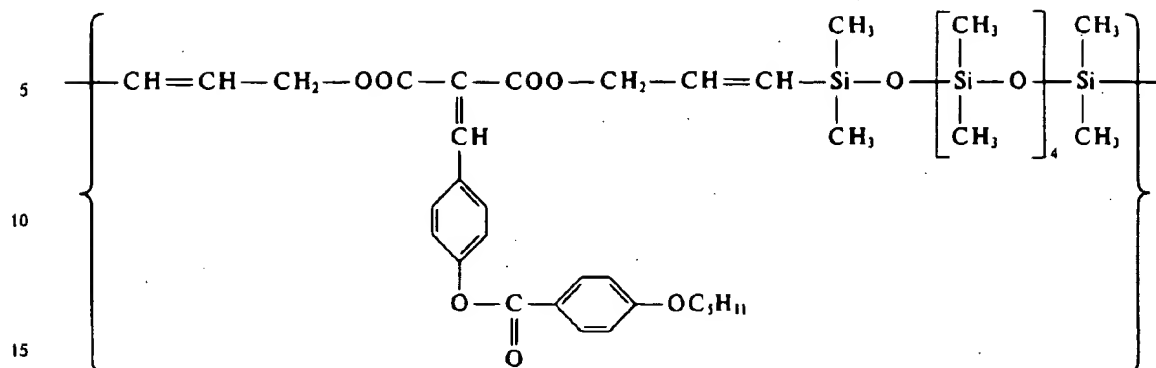


55

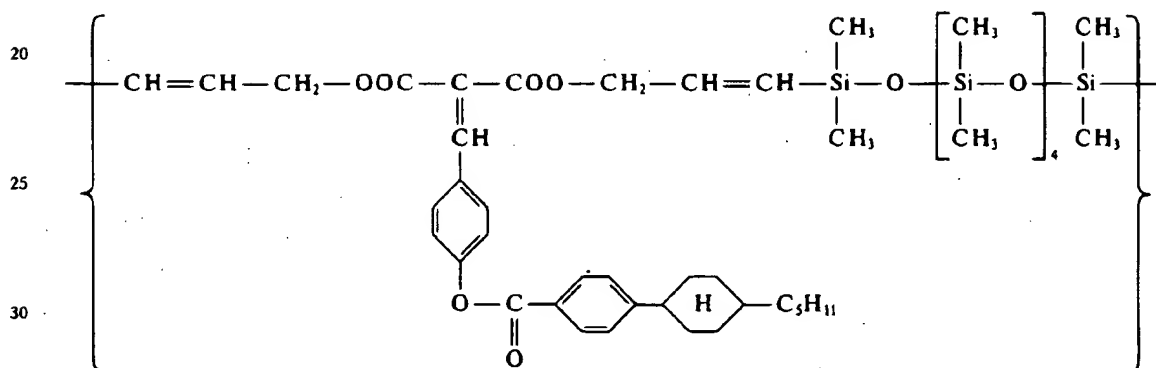
60

65

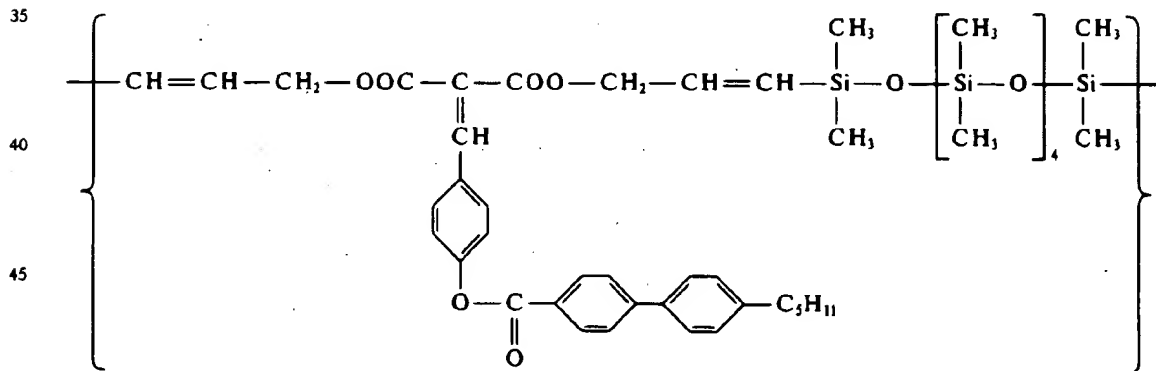
II-5



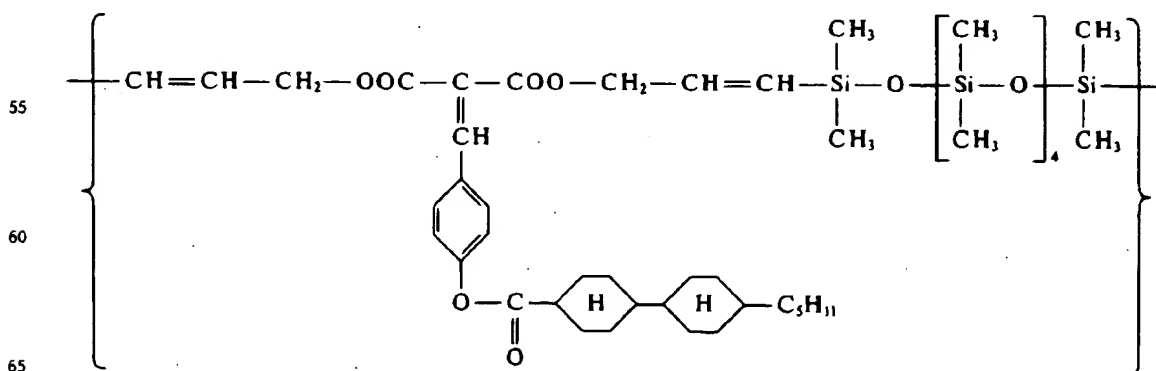
II-6



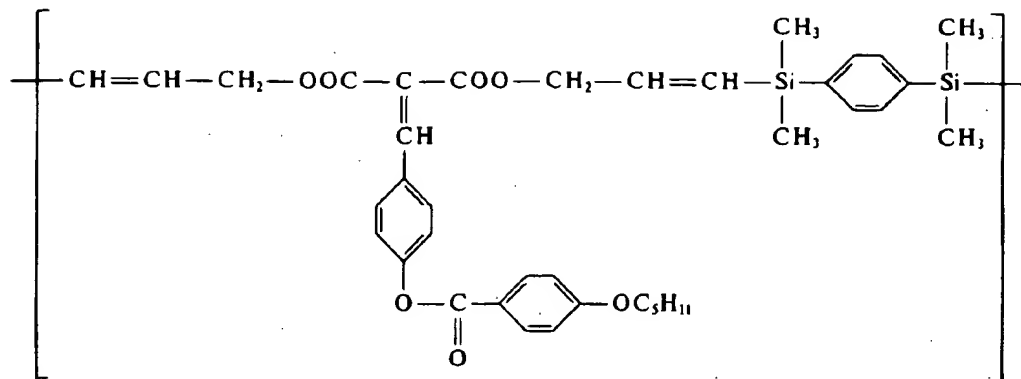
II-7



II-8



II-9

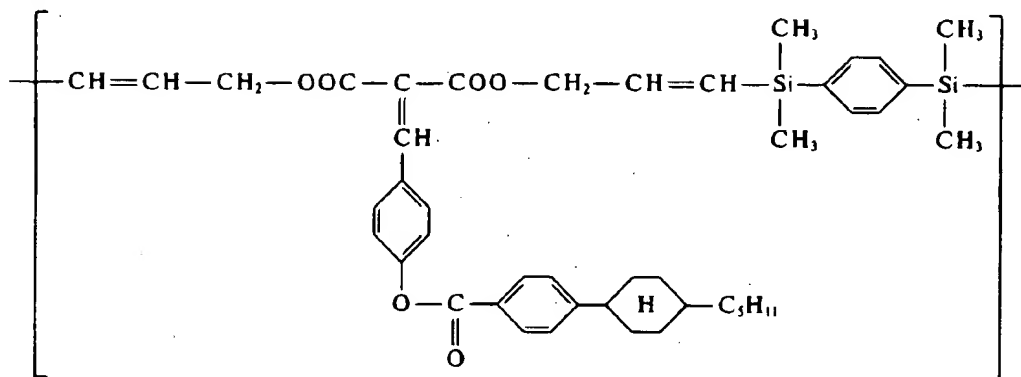


5

10

15

II-10

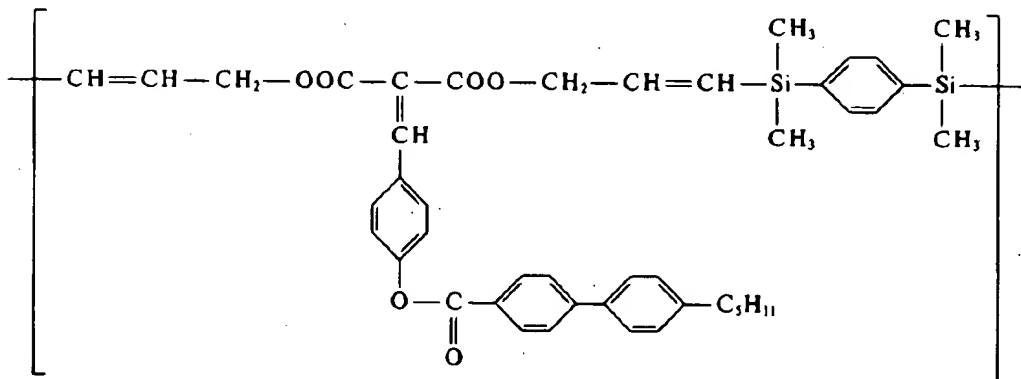


20

25

30

II-11



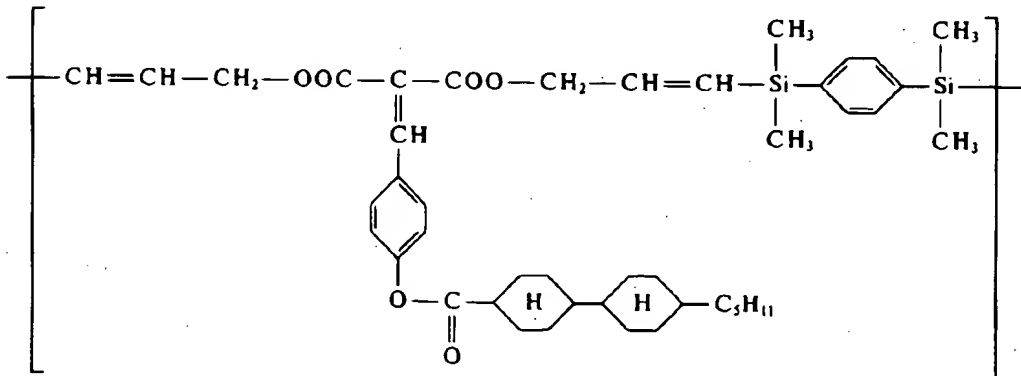
35

40

45

50

II-12



55

60

65

Auch diese vorteilhaften erfindungsgemäßen Polymeren II können in besonders vorteilhafter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren II ist nicht nur auf die vorstehend aufgeführten linearen erfindungsgemäßen Polymeren II beschränkt, sondern es können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch erfindungsgemäße Polymere II in der Form von Ringen und dreidimensionalen Netzwerken hergestellt werden. Zu diesem Zweck ist es nur notwendig, anstelle einer bifunktionellen Verbindung der allgemeinen Formel IIb eine Verbindung zu wählen, welche mehr als zwei Reste $H-X-$ mit negativ polarisiertem Wasserstoffatom enthält.

Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen besondere unerwartete vorteilhafte Eigenschaften auf.

So sind sie in besonders einfacher Weise herzustellen, wobei ihre gewünschten Eigenschaftsprofile ganz gezielt und sicher eingestellt werden können. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polymeren II für einen ganz bestimmten Verwendungszweck maßzuschneidern, was ein Vorteil ist, der gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. Dieser Vorteil wird noch durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren II weiter verstärkt, weil das erfindungsgemäße Verfahren geradezu außerordentlich variabel ist und die Herstellung der unterschiedlichsten erfindungsgemäßen Polymeren II gestattet. Neben den flüssigkristallinen, den nichtlinear optischen und/oder den photochromen Eigenschaften, welche sich über die Art der Variablen A und B der allgemeinen Formel II besonders einfach und elegant einstellen lassen, haben die neuen Polymeren II auch noch eine besonders niedrige Viskosität, weswegen sie auch besonders rasch auf Einwirkungen von Energie ansprechen. Die erfindungsgemäßen Polymeren II eignen sich deshalb vorzüglich für die Holographie, wobei sie vor allem bei den holographischen Methoden angewandt werden können, wie sie von Christoph Bräuchle und Donald M. Burland in der Angewandten Chemie, Band 95 (1983), auf den Seiten 612-629 beschrieben sind. Außerdem können die neuen Polymeren II bei geeigneter Auswahl der Reste A und/oder B der allgemeinen Formel II die bislang bekannten Polymerisate in all den Anwendungszwecken ersetzen, wie sie von Donald R. Ulrich in dem Artikel "Non linear optical polymer systems and devices" in Molecular Crystals and Liquid Crystals, Band 160 (1988), Seiten 1 bis 31, beschrieben sind. Daneben können die erfindungsgemäßen Polymeren II bei geeigneter Wahl der Reste A und/oder B der allgemeinen Formel II für die Herstellung von Vorrichtungen für die laseroptische Datenaufzeichnung, wie laseroptischen Datenplatten verwendet werden, wie sie beispielsweise in der GB-A 21 81 263, der US-A 47 52 820, der EP-A 02 05 187 oder der EP-A 01 71 045 beschrieben werden. Hierbei können die betreffenden laseroptischen Datenplatten auf der Basis der neuen Polymeren II mit Hilfe der besonders vorteilhaften laseroptischen Schreib- und Leseverfahren der EP-A 02 78 446 beschrieben und gelesen werden. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Polymeren II bei geeigneter Wahl der Reste A der allgemeinen Formel II photochrome Eigenschaften aufweisen, welche sie für die Herstellung von Vorrichtungen wie lichtempfindliche Aufzeichnungselemente für die Reprographie geeignet machen.

Nicht zuletzt eignen sich die erfindungsgemäßen Polymeren II für die Anzeige von Informationen auf großflächigen Bildschirmen. Wegen ihres polymeren Aufbaus sind sie für diesen Anwendungszweck geradezu prädestiniert.

Wegen der vorstehend geschilderten besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Polymeren II sind die Vorrichtungen für die Holographie, die laseroptischen Datenplatten, die lichtempfindlichen Aufzeichnungselemente für die Reprographie, die Vorrichtungen für die nichtlineare Optik sowie die Elemente zur Anzeige von Informationen auf der Basis der erfindungsgemäßen Polymeren II den bislang bekannten Vorrichtungen überlegen.

Beispiel 1

Herstellung und Eigenschaften des erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivats I-2 (Dipropin-4-hydroxybenzyliden-malonat)

Das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I-2 wurde durch die piperidinacetatkatalysierte Knoevenagel-kondensation (vgl. B. Kübel, Liebigs Ann. der Chemie, Band 9 [1980], Seiten 1392 und ff.) von Dipropinmalonat und 4-Hydroxybenzaldehyd in einer Toluol/Tetrahydrofuran-Mischung hergestellt. Das chromatographisch gereinigte Dialkinmalonatderivat I-2 fiel in 83%iger Ausbeute an und wies einen Schmelzpunkt von 101 bis 103°C auf. Seine durch chemische Analyse ermittelte Elementarzusammensetzung stimmte sehr gut mit dem theoretisch berechneten Werten überein.

Das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I-2 wies zwar keine flüssigkristalline Eigenschaften auf, indes konnte es mit Vorteil für die Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Dialkinmalonatderivate I verwendet werden.

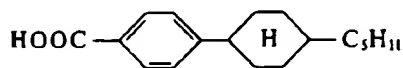
Beispiele 2 bis 5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I-9, I-11, I-15 und I-16

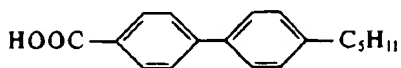
Das erfindungsgemäße Dialkinmalonatderivat I-9 wurde in an sich bekannter Weise durch Umsetzen der Hydroxylgruppe des erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivats I-2 mit p-(n-Pentoxy)-benzoesäurechlorid hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I-11, I-15 und I-16 wurden dagegen in an sich bekannter Weise durch Veresterung der Hydroxylgruppe des erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivats I-2 mit den folgenden Säuren in der Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid hergestellt:

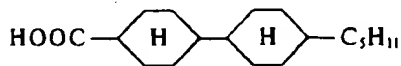
bei Beispiel 3 (erfindungsgemäßes Dialkinmalonat I-11)



bei Beispiel 4 (erfindungsgemäßes Dialkinmalonat I-15)



bei Beispiel 5 (erfindungsgemäßes Dialkinmalonat I-16)



Die hierbei resultierenden erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I-9, I-11, I-15 und I-16 wurden durch Elementaranalyse und Protonenkernresonanzspektroskopie identifiziert. Hierbei stimmten die durch chemische Analyse ermittelten Elementarzusammensetzungen der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Auch die betreffenden Protonenkernresonanzspektren entsprachen den theoretischen Erwartungen.

Weitere Versuchsergebnisse sowie anwendungstechnisch relevante Eigenschaften sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Dabei wurde das Phasenübergangsverhalten der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I mit Hilfe der Differenzialthermoanalyse (DSC) mit einem Perkin-Elmer-DSC-2-Calorimeter untersucht. Darüber hinaus wurden polarisationsmikroskopische Untersuchungen mit Hilfe eines Leitz-Ortholux-Pol-BK-II-Polarisationsmikroskops, welches mit einem Mettler-FP-52-Heiztisch ausgerüstet war, durchgeführt.

Tabelle 1

Weitere Versuchsergebnisse und anwendungstechnisch relevante Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate I

Beispiel Nr.	erfindungsgemäßes Dialkinmalonat	Ausbeute %	Schmelzpunkt (°C)	Phasenübergangsverhalten (°C) [Umwandlungsenthalpie] (kJ Mol ⁻¹)		
2	I-9	74	71,6	C 71,6 i		
3	I-11	62	97,4	C 97,4 [1,04]	S _A 106,1	N 109,3 i
4	I-15	70	74,7	C 74,7 [0,56]	S _A 98,9	N 113,1 i
5	I-16	71	101,3	C 101,3 [0,57]		N 143,4 i

C = kristalline Phase
S_A = smektische A-Phase
i = isotrope Schmelze

Die erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivate der Beispiele 2 bis 5 waren hervorragend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren II geeignet.

Beispiele 6 bis 14

Die Herstellung und die Eigenschaften von erfindungsgemäßen Polymeren II

Allgemeine Herstellvorschrift

Die Polymeren II wurden durch die Umsetzung äquimolarer Mengen eines erfindungsgemäßen Dialkinmalonatderivats I und einer Verbindung der allgemeinen Formel IIIb in der Gegenwart von Dicyclopentadienylplatin(II)-chlorid in trockenem und frisch destilliertem Toluol unter Argon hergestellt. Die Reaktionszeit lag bei 3 Tagen, und die Reaktionstemperatur war 80°C. Der Verlauf der Reaktion wurde anhand der Absorptionsbande der Si-H-Gruppe bei 2140 cm⁻¹ IR-spektroskopisch überwacht. Die erfindungsgemäßen Polymeren II wurden durch Ausfällen in Methanol oder Methanol-Acetonitril-Mischungen und durch präparative Gelpermeations-

chromatographie (GPC) mit 10^3 – 10^4 -Å-Kolonnen der Polymer Laboratories mit CHCl_3 als Laufmittel gereinigt. Hiernach wurden die erfindungsgemäßen Polymeren II in Benzol gelöst, durch ein Mikrofilter filtriert und gefriergetrocknet. Nach weiterem Trocknen unter Vakuum während mindestens 24 Stunden wurden die Polymeren II in einer Ausbeute von 50 bis 80% erhalten. Sowohl die IR-Spektren als auch die Protonenker-

resonanzspektren und die chemisch ermittelten Elementarzusammensetzungen der erfindungsgemäßen Polymeren II entsprachen den theoretischen Vorhersagen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_n einiger erfindungsgemäßer Polymeren II wurde in üblicher und bekannter Weise gemessen.

Das Phasenübergangsverhalten der erfindungsgemäßen Polymeren II wurde wie bei den Beispielen 2 bis 5 beschrieben ermittelt.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die hergestellten erfindungsgemäßen Polymeren II, die hierfür verwendeten Ausgangsverbindungen, das Phasenübergangsverhalten der erfindungsgemäßen Polymeren II sowie das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_n dreier erfindungsgemäßer Polymeren II.

Die in der Tabelle 2 zusammengestellten Werte zum Phasenübergangsverhalten zeigen, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Polymeren II das Phasenübergangsverhalten außerordentlich breit variiert werden kann.

Tabelle 2

Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren II sowie einige anwendungstechnisch relevante Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeren II

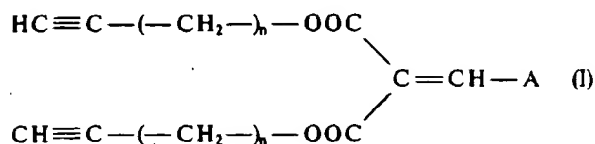
Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		erfindungsgemäßes Polymer	Phasenübergangsverhalten (°C) [Umwandlungsenthalpie] (kJMol ⁻¹)	\bar{M}_n
	Dialkin-malonat-derivat I-/Beispiel	Verbindung der allgemeinen Formel III b			
6	I-9/2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	II-1	g 17,1 i	—
7	I-11/3	desgl.	II-2	g 16,9 N 72,4 i [0,50]	7800
8	I-15/4	desgl.	II-3	g 19,8 Sc 93,1 i [0,71]	—
9	I-16/5	desgl.	II-4	g 9,2 N 101,1 i [0,46]	—
10	I-11/3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left[\text{Si}-\text{O} \right]_4-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	II-6	g -40,3 i	10200
11	I-15/4	desgl.	II-7	g -52,1 i	9000
12	I-16/5	desgl.	II-8	g -77,1 i	—
13	I-15/4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	II-11	g 44,5 i	—
14	I-16/5	desgl.	II-12	g 29,1 i	—

g = Glasphase.

N = Nematische Phase.

i = Isotrope Schmelze.

1. Dialkinmalonatderivate der allgemeinen Formel I

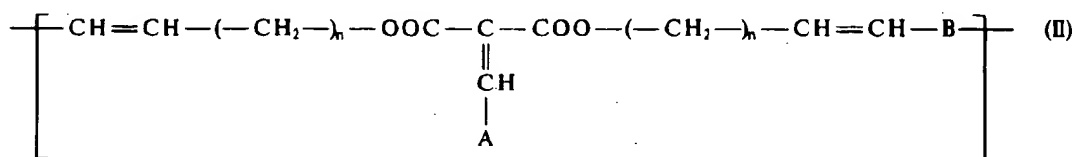


worin der Index n und die Variable A die folgende Bedeutung haben:

- A organischer Rest, welcher mindestens einen aromatischen Kern enthält und welcher für sich alleine
- A1) keine flüssigkristalline Phase zu bilden vermag und/oder
 - A2) nichtlinear optische Eigenschaften und/oder
 - A3) photochrome Eigenschaften hat oder welcher
 - A4) mindestens eine calamitisch flüssigkristalline und/oder
 - A5) mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag oder welcher
 - A6) mindestens eine calamitisch flüssigkristalline und/oder mindestens eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag und darüber hinaus noch nichtlinear optische und/oder photochrome Eigenschaften hat.

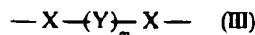
n ganze Zahl von 1 bis 6.

2. Polymere der allgemeinen Formel II



worin der Index n und die Variable A die bei Anspruch 1 jeweils angegebene Bedeutung haben und worin die Variable B die folgende Bedeutung hat:

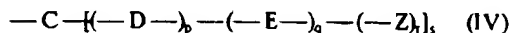
B bifunktionaler Rest der allgemeinen Formel III



worin die Variablen X und Y und der Index m die folgende Bedeutung haben:

- X – MRR¹ –, worin M ein Silicium-, Germanium- oder Zinnatom bezeichnet und die Reste R und R¹ gleich oder verschieden voneinander sein können und für Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Alkylarylreste stehen;
X – M¹R –, worin M¹ ein Bor-, Aluminium- oder ein Phosphoratom bezeichnet und der Rest R die vorstehende angegebene Bedeutung hat;
Y bifunktioneller organischer oder metallorganischer, niedermolekularer, oligomerer oder polymerer verknüpfender Rest sowie Sauerstoff- oder Schwefelatom;
Y für m = 0 und M = Silicium-, Germanium- oder Zinnatom eine Metall-Metall-Bindung;
Y für m = 0 und M¹ = Bor- oder Aluminiumatom eine Mehrzentrenbindung;
m 0 oder 1.

3. Die Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man hierin als Variable A mindestens einen Rest der allgemeinen Formel IV verwendet



worin die Indices p, q, r und s sowie die Variablen C, D, E und Z die folgende Bedeutung haben:

- C mindestens einen aromatischen Kern enthaltender Rest;
D Sauerstoff- und Schwefelatom sowie bifunktionseller verknüpfender Rest;
E linearer, angenähert linearer oder scheibchenförmiger organischer oder metallorganischer Rest;
Z reaktive organische funktionelle Gruppe, langkettiger Rest, optisch aktiver chiraler Rest, Elektronenakzeptorgruppe, pleiochroitischer Farbstoffrest und photochromer Rest;
p 0 und 1;
q 0 und 1;
r 0 und eine ganze Zahl von 1 bis 12;
s 0 und eine ganze Zahl von 1 bis 3.

4. Die Stoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Index s und die Variable C die folgende Bedeutung haben:

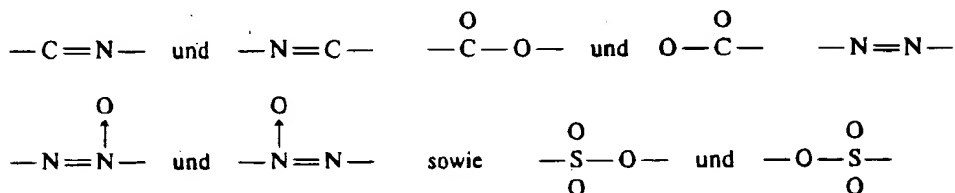
- C** Phenyl-, Diphenyldiyl-, Terphenyldiyl- und Naphthylenrest;
s 0 und 1.

5. Die Stoffe nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable D die folgende Bedeutung hat:

D Sauerstoff- und Schwefelatom sowie die bifunktionellen verknüpfenden Reste



worin R² ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bezeichnet



6. Die Stoffe nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable E die folgende Bedeutung hat:

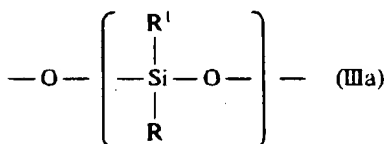
E Phenylen-, Biphenyldiyl-, Terphenyldiyl-, Naphthylen-, Cycloalkylen-, Phenylen-Cycloalkylen-, Bicycloalkylen- und linear miteinander verknüpfte Cycloalkylenreste;

E Phenylen-, Biphenyldiyl-, Terphenyldiyl-, Naphthylen-, Cycloalkylen-, Phenylen-Cycloalkylen-, Bicycloalkylen- und linear miteinander verknüpfte Cycloalkylenreste, welche über Sauerstoff- oder Schwefelatome oder über bifunktionelle verknüpfende Reste D untereinander verknüpft sind;

E: scheibchenförmiger organischer oder metallorganischer Rest, der für sich selbst gesehen eine diskotisch flüssigkristalline Phase zu bilden vermag, wobei die Variable Z einen langkettigen Rest bezeichnet.

7. Die Polymeren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable M ein Siliciumatom bezeichnet.

8. Die Polymeren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable Y eine Silicium-Silicium-Bindung, ein Sauerstoffatom, einen niedermolekularen, oligomeren oder polymeren bifunktionellen Siloxanrest der allgemeinen Formel IIIa



worin die Reste R und R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, oder einen Phenylrest bezeichnen.

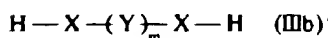
9. Verwendung der Dialkinmalonaterivate I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 für die Herstellung von Materialien und Vorrichtungen mit photochromen, flüssigkristallinen und/oder nichtlinear optischen Eigenschaften.

10. Materialien und Vorrichtungen mit photochromen, flüssigkristallinen und/oder nichtlinear optischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Dialkinmalonatderivat I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten oder hieraus bestehen.

11. Verwendung der Dialkinmalonatderivate I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und der Materialien und Vorrichtungen gemäß Anspruch 10 in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Reprographie, der nichtlinearen Optik und der Anzeige von Informationen.

12. Verwendung der Dialkinlonatderivate I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 für die Herstellung der Polymeren II gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8.

13. Verfahren zur Herstellung der Polymeren II gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8 durch Umsetzen von endständig acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Verbindungen, welche negativ polarisierte Wasserstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei mindestens ein Dialkinmalonatderivat I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel IIIB



worin der Index m und die Variablen X und Y die vorstehend angegebene Bedeutung haben, umsetzt.

14. Verwendung der Polymeren II gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8 und der gemäß Anspruch 13 hergestellten Polymeren II für die Herstellung von Materialien und Vorrichtungen mit photochromen, flüssigkristallinen und/oder nichtlinear optischen Eigenschaften.

15. Materialien und Vorrichtungen mit photochromen, flüssigkristallinen und/oder nichtlinear optischen

Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer II gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8 und/oder mindestens ein gemäß Anspruch 13 hergestelltes Polymer II enthalten oder hieraus bestehen. 16. Verwendung der Polymeren II gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8, der gemäß Anspruch 13 hergestellten Polymeren II sowie der Materialien und Vorrichtungen gemäß Anspruch 15 in der Holographie, der laseroptischen Datenaufzeichnung, der Reprographie, der nichtlinearen Optik und der Anzeige von Informationen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —